УДК 547.822. 7’551.547,7/8

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРИЛУРЕТАН- И АРИЛТИОУРЕТАНПРОИЗВОДНЫХ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АМИНОАЛКАНОЛОВ

© 2021 г. К. О. Искендерова*

Азербайджанский государственный педагогический университет,
Азербайджан, 1143 Баку, просп. Г. Джавида, 113
**e-mail: iradam@rambler.ru*

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.
После доработки 25.04.2021 г.
Принята к публикации 27.04.2021 г.

В результате систематических исследований впервые были синтезированы производные арилуренатов и арилтиоуретанов взаимодейтсивем морфолин- и пиперидинсодержащих алкилтиопропанолов, а также арилоксизамещенных пентилтиопропанолов. С использованием современных методов физико-химического анализа определены их структуры, состав и свойства. Синтезированные вещества могут использоваться в качестве антикоррозионной и антимикробной присадки для масла «М-11».

Ключевые слова: синтез, серо- и азотсодержащие аминоалканолы, морфолин, пиперидин, арилуретаны и арилтиоуретаны, антикоррозионные и антимикробные свойства

DOI: 10.31857/S0514749221120120

ВВЕДЕНИЕ

Большинство органических соединений, нашедшее широкое применение в различных областях промышленности – серо- и азотсодержащие органические соединения. Спрос на серо- и азотсодержащие органические соединения, применяемые в различных отраслях экономики в последные годы, дал толчок к развитию нового направления в синтетической органичеслой химии, многофункциональных серо- и азотсодержащих соединений. Особое внимание было уделено приобретению новых представителей этих органических соединений, входящих в состав полусинтетических антибиотиков, антисептиков, противомикробных препаратов. Одной из наиболее важных проблем современной химмотологии является защита моторных масел, топлива и других нефтепродуктов от окисления и микробиологического разложения во время длительного хранения или эксплуатации, что осушествляется на высоком уровне с помощью серо- и азотсодержащими соединений [1, 2].

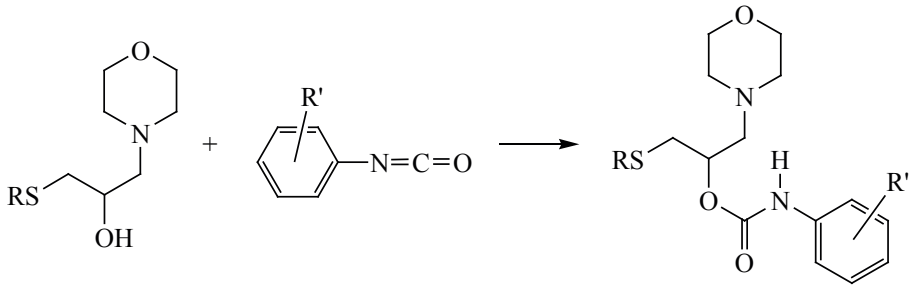
Одним из современных направлений органической химии является синтез разнообразных биологически активных соединений и расширение их спектра действия.

Основное количество этих органических соединений нашло широкое применение в промышленности в качестве ингибитиров коррозии металлов, присадок к минеральным маслам, лекарственных препаратов, пестицидов, пластических материалов. По мере того, как жизнь продолжается и ужасточаются трубования к охране окружающей среды потребность в синтезе новых соединений с новыми, более полезными свойствами возрастает и многие соединения, которые успешно применялись, снимаются с производства и заменяются новыми. Примерами органических соединений, содержащих атомы азота и серы, являются производные уретана и тиоуретана [3, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы – синтез сера- и азотсодержащих аминоалканолов и синтез на их основе

Схема 1



1–4 **5–9** **10–29**

R = C_2H_5 (**1**, **10–14**), *н*-C_3H_7 (**2**, **15–19**), *н*-C_4H_9 (**3**, **20–24**), *н*-C_5H_{11} (**4**, **25–29**);
R' = H (**5**, **10**, **14**, **18**, **25**), *о*-CH_3 (**6**, **11**, **16**, **21**, **26**), *м*-CH_3 (**7**, **12**, **18**, **22**, **27**), *п*-CH_3 (**8**, **13**, **19**, **23**, **28**), *п*-Cl (**9**, **14**, **20**, **24**, **29**).

новых функционально замещенных производных арилуретанов и арилтиоуретанов.

Для получения новых представителей этих соединений осуществлены реакции 1-(*N*-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанола с ароматическими изоцианатами **5–9** и синтезированы производные 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилуретаноилоксипропанов **10–29** (схема 1).

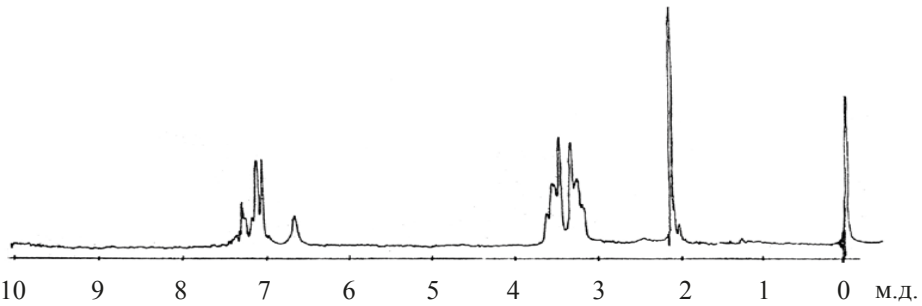
Взаимодействие 1-(*N*-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанола **1–4** с арилизоцианатами **5–9** проводят в сухой бензольной среде при температуре 75–80°C в течение 8–10 ч при стехиометрическом соотношении компонентов. Можно предположить что, при взаимодействии изоцианатов со спиртами эти два процесса протекают одновременно. Таким образом, сначала свободные электроны кислорода в спирте направляются к углероду в изоцианате и в то же время электроны в атоме азота в молекуле изоцианата направляются к атому водорода в гидроксильной группе. Можно предположить, что механизм образования уретанов, основанный на взаимодействии изоцианатов и спиртов основан на разрыве двойной связи между атомами углерода и азота и образовании новых связей N–H и C–O.

Синтезированные 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилуретаноилоксипропаны **10–29** белые, кристаллические соединения с характерным запахом, растворимые в ацетоне, хлороформе, бензоле, но не растворимые в воде.

Структура и состав синтезированных веществ **10–29** были установлены методами элементного анализа, ИК-, ^{13}C , ^{1}H ЯМР спектроскопии, а их чистота контролировалась с помощью тонкослойной хроматаграфии (см. рисунок).

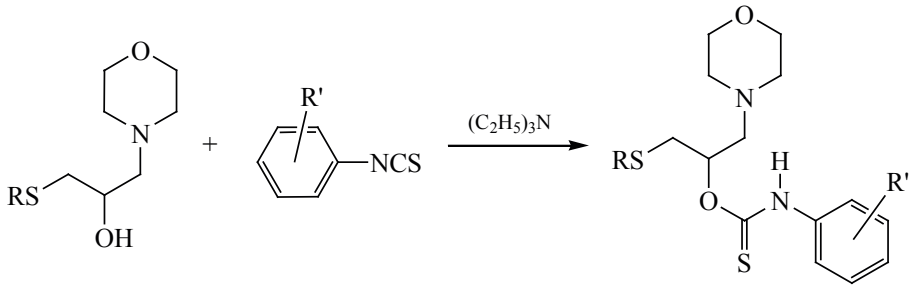
В ИК спектрах 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-арилуретаноилоксипропанов **10–29** полосы поглощения в области 3430–3470 см$^{-1}$, характерные для гидроксильной группы (ν_{OH}) (первичные соединения **1–4**), не проявляется. В ИК спектре проявляются полосы интенсивного калебания в области 1710–1730 см$^{-1}$ характерные для групп карбонилуретана (ν_{OCONH}) и валентные колебания при 3270–3310 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям ν_{NH} группы.

Строение синтезированных соединений **10–29** установлено данными спектров ЯМР ^{1}H. Триплет в области 0.9 м.д. соответствует сигналам прото-



Спектр ЯМР ^{1}H 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилуретаноилоксипропана

Схема 2



1–4 **30–31** **32–39**

R = C_2H_5 (**1**, **32**, **33**), *н*-C_3H_7 (**2**, **34**, **35**), *н*-C_4H_9 (**3**, **36**, **37**), *н*-C_5H_{11} (**4**, **38**, **39**);
R' = H (**30**, **32**, **34**, **36**, **38**), *о*-CH_3 (**31**, **33**, **35**, **37**, **39**).

нов CH_3 группы. Мультиплеты в областях 2.6–2.8 м.д. соответствуют сигналам протонов групп SCH_2, OCH_2, NCH_2. Пентет в области 3.7 м.д. соответствует сигналам протонов – OCH – группы. Неэквивалентные протоны ароматического кольца дают сигнал в виде двух синглетов в области 6.8–7.1 м.д.

Расположенные в ароматическом ядре *о*-, *м*-, *п*-CH_3-группы дают сигналы в виде синглетов в области 2.2–2.4 м.д.

Структура синтезированных 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилуретаноилокси-пропанов также подтверждена методом ^{13}C ЯМР.

В самом слабом поле по плотности атомы углерода метильной, метиленовой и метиновой группы проявляют сигналы в областях 14.7, 25.8, 39.1, 74.7 м.д.

Сигналы по плотности атомов углерода ароматического кольца в поле соответствуют 114.6 и 130.7 м.д.

Среди производных тиоуретанов много соединений, обладающих инсектицидными, фунгицидными, гербицидными свойствами. В некоторых классах соединений содержатся противомикробные и антисептические вещества.

Исходя из вышесказанного осуществлена реакция 1-(*N*-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанола с арилизотиоцианатами и синтезированы производные 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилтиоуретаноилоксипропанов (схема 2).

Установлено, что взаимодействие 1-(*N*-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанола с арилизотиоцианатами происходит в присутствии триэтиламина в сухой бензольной среде.

Сравнительные исследования отдельных образцов синтезированных соединений с используемым в настоящее время на практике ИНХП-21 подтвердили их высокие антикоррозионные и антимикробные свойства. Установлено, что антикоррозионные свойства исследованных 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилуретанов и арилтиоуретанов находятся приблизительно на одинаковом уровне с ИНХП-21.

В результате проведенных исследований установлено, что синтезированные и исследованные соединения могут быть использованы в качестве антикоррозионной и антимикробной присадки для масла «М-11».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР полученных соединений регистрировали на спектрофотометре «Bruker-250», ИК спектры – на спектрометре «Nicolet IS-10». Элементный анализ проводился на анализаторе «Euro EA3028 HT».

Синтез 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилтиоуретаноилоксипропанов 10–29 проводят при 80–85°C в течение 8–10 ч в равных мольных соотношениях исходных компонентов. Синтезированные соединения представляют собой кристаллы желтовотого цвета, имеют специфический запах, хорошо растворимы в органических растворителях (ацетон, хлороформ, бензол и др.).

Строение синтезированных веществ изучены с использованием данных ИК и ^1H ЯМР спектров.

В спектрах соединений отсутствует полосы поглощения в области 3500–3900 и 1990–2140 см$^{-1}$ характерные для гидроксильных групп и изоцианатной группы.

В ИК спектрах синтезированных фенилзамещенных тиоуретанов наблюдаются валентные колебания в области 3240–3290 см$^{-1}$, характеризующие наличие N–H связи. Валентные колебания в области 1540–1560 см$^{-1}$ соответствуют фрагменту – NHCS, полосы поглощения при 730–735 и 1220–1240 см$^{-1}$ соотнесены валентным колебаниям C–S связи.

Строение синтезированных соединений **10–29** подтверждены спектрами ЯМР ^{1}H. Триплет в области 0.9–1.25 м.д. соответствует сигналам CH_3-группы. Мультиплеты в областях 2.56–2.81 м.д. соответствуют сигналам CH_2-группы. Мультиплеты в области 7.0 м.д. соответствуют сигналам протонов, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях ароматического кольца. Мультиплеты в области 7.34 м.д. соответствуют сигналам протонов ароматического кольца в *орто*-положении. Синглеты в области 2.12–2.40 м.д. соответствуют сигналам CH_3-группы находящейся в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях бензольного кольца.

Синтез 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-олов 1–4. 1-Алкилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-олы **1–4** синтезировали по следующей общей методике [5–11]. Для получения этих веществ были впервые синтезированы алкилтио-3-хлорпропан-2-олы известными методами. В реакционную колбу помещают 0.2 моль морфолина, 30 мл толуола и через капельную воронку добавляют 0.1 моль соответствующего 1-алкилтио-3-хлорпропан-2-ола при температуре 115–120°C. Затем смесь перемешивают при той же температуре в течение 5 ч. Реакционную колбу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 50–150 мл 5%-го раствора Na_2CO_3. В сепараторе органический слой отделяют от водного слоя и промывают водой в качестве нейтральной среды, сушат над безводным $MgSO_4$. Остаток после удаления толуола перегоняется в вакууме.

1-Этилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-ол (1) получают при взаимодействии 17.4 г (0.2 моль) морфолина и 15.45 г (0.1 моль) 1-этилтио-3-хлорпропана-2. Выход 18 г (87.8%), т.кип. 105–106°C (5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4984, d_4^{20} 0950. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2900 (CH_3), 2860 (CH_2), 3470, 1130 (OH), 735 (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.35 т (3H, SCH_2CH_3, *J* 6.8 Гц), 2.60–2.80 м (14H, $2SCH_2$, $3CH_2N$, $2CH_2O$), 3.20 т (1H, OCH, *J* 6.4 Гц), 4.85 с (1H, OH). Найдено,%: C 52.41; H 9.10; N 6.65; S 15.37. $C_9H_{19}NSO_2$. Вычислено. %: C 52.68; H 9.27; N 6.83; S 15.61.

1-Пропилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-ол (2). *а* Реакция взаимодействия 1-пропилтио-3-хлорпропан-2-ола и морфолина. 1-Пропилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-ол (**2**) получают при взаимодействии 17.4 г (0.2 моль) морфолина и 16.85 г (0.1 моль) 1-пропилтио-3-хлорпропана-2. Выход 19.7 г (90%), т.кип 113–114°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4943, d_4^{20} 1.0439. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2920 (CH_3), 2880 (CH_2), 3470, 1130 (OH), 730 (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, *J* 7.8 Гц), 1.40–1.62 м (2H, CH_2), 2.30–2.48 м (4H, $H_2C–S–CH_2$), 2.60–2.82 (10H, $3NCH_2$, $2OCH_2$), 3.72–3.98 м (1H, CH), 4.80 с (1H, OH). Найдено, %: C 54.53; H 9.14; N 6.07; S 14.42. $C_{10}H_{21}NSO_2$. Вычислено, %: C 54.79; H 9.59; N 6.39; S 14.61.

б. Реакция взаимодействия морфолина с 3-пропилтиолом, 2-эпоксипропаном, 1-пропилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-олом (**2**). Помещают 13.2 г (0.1 моль) 3-пропилтио-1,2-эпоксипропана, 43 г (0.15 моль) морфолина и 50 мл воды в трехгорлую реакционную колбу и интенсивно перемешивают. В это время температура реакционной смеси повышается до 40°C. Затем смесь перемешивают при 65–70°C в течение 3 ч. Смесь охлаждают и экстрагируют при использовании 30 мл эфира. Органический слой отделяют и сушат над Na_2SO_4. После удаления эфира остаток разделяют на фракции под вакуумом. Получают 18.6 г (85%) вещества при температуре кипения 113–114°C (1 мм рт.ст.). Все физико-химические параметры веществ полученные методами *а* и *б* совпадают с полученным методом *а*.

1-Бутилтио-3-(*N*-морфолино)-пропан-2-ол (3). Вводится 9.13 г (0.05 моль) 1-бутилтио-3-хлор-2-пропанола по каплям в колбу, содержащую 8.7 г (0.1 моль) морфолина, при интенсивном перемешивании при 115–120°C. Затем смесь нагревают при той же температуре в течение 3–4 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до

комнатной температуры. Хлороводородную соль морфолина отделяют от реакционной смеси фильтрованием и промывают осушенным эфиром. Непрореагировавший 1-бутилтио-3-хлор-2-пропанол сначала перегоняют в вакууме. Затем основной продукт реакции возгоняется в вакууме. Основная фракция кипит – 122–123°C (1 мм рт.ст.). Выход 19.2 г (82.4%), n_D^{20} 1.4912, d_4^{20} 1.0238. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3450 (OH), 2910 (CH_3), 2850 (CH_2), 1135 (OH), 1050 (C–N), 735 (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, *J* 6.2 Гц), 1.46–1.50 м (4H, CH_2CH_2), 2.53 д.д (4H, CH_2SCH_2, *J* 11.2 Гц), 3.73–3.78 м (1H, CH), 3.58 с (1H, OH), 2.63, 2.38 д.д (2H, CH_2–N, *J* 7.2 Гц), 2.67, 2.67 д.д (4H, CH_2–N–CH_2, *J* 7.4 Гц), 3.65, 3.65 д.д (4H, CH_2–O–CH_2, *J* 7.6 Гц). Найдено,%: C 56.23; H 9.65; N 5.87; S 13.52. $C_{11}H_{23}NSO_2$. Вычислено,%: C 56.65; H 9.87; N 6.00; S 13.73.

ВЫВОДЫ

Синтезированы серо- и азотсодержащие аминоалканы, которые были получены взаимодействием 1-хлор-3-алкилтио-2-пропанолов с вторичными гетероциклическими аминами: пиперидином и морфолином.

В результате систематических исследований впервые были синтезированы 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арил-уретаноилоксипропаны и 1-алкилтио-3-(*N*-морфолино)-2-*N*-арилтиоуретаноил-оксипропаны при взаимодействии 1-(*N*-морфолино)-3-алкилтио-2-пропанола **1–4** с арилизоцианатами и арилтиоизоцианатами в присутствии триэтиламина.

Изучены структуры, определены состав и свойства синтезированных соединений, которые могут быть использованы в качестве антикоррозионной и антимикробной присадки для масла «М-11».

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Искендерова Камала Осман Кызы, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9171-4444

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствиии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасанов В.С., Курбанова В.А., Бабаева Г.В., Диярова М.Р., Рагимов Б.Б., Искендерова К.О. *ЖОрХ*. **2000**, *36*, 1807–1809. [Gasanov V.S., Kurbanova V.A., Babayeva Q.V., Diyarova M.R., Ragimov B.B., Iskenderova K.O. *Zh. Org. Khim*. **2000**, *36*, 1807–1809.]
2. Чумаков Ю.И., Медников А.И., Вирник Р.И. А.С. № 118584 СССР, **1959**. [Chumakov Yu.I., Mednikov A.I., Virnik R.I. *C.A*. no. 118584, SSSR, **1959**]
3. Гасанов В.С., Махмудова А.А., Бабаева Г.В., Искендерова К.О., Кахраманова С.Н. *Изв. Вузов, Сер. Хим. и хим. технол*. **2014**, *57*, 32–35. [Gasanov V.S., Makhmudova A.A., Babaeva G.V., Iskenderova K.O., Kakhramanova S.N. *Izv. Vuzov, Khim. Khim Tekhnol*. **2014**, *57*, 32–35.]
4. Мамедбейли Е.Н., Джафаров И.А., Казымова Т.Г., Мирзоева Т.Г., Искендерова К.О. *ЖПХ*. **2013**, *86*, 1208–1213. [Mamedbeyli E.G., Dzhafarov I.A., Kazimova T.G., Mirzoeva M.A., Iskenderova K.O. *J. Appl. Chem*. **2013**, *86*, 1184–1189.] doi 10.1134/S1070427213080065
5. Виноградова И.Е. *Противоизносрые присадки к маслам*. М.: Химия. **1972**, 120. [Vinogradova İ.T. *Antiwear Additives to Oils*. M: Khimya, **1972**, 120 (in Russian).]
6. Kuliyev A.M. *Chemistry and Technology of Additivts to Oils and Fuels*. M.: Khimya **1985**, 45 (in Russian).
7. Гасанов В.С., Аллекперов Р.К. *ЖОрХ*. **1983**, *19*, 1203–1208. [Gasanov V.S., Alekperov R.K. *Zh. Org. Khim*. **1983**, *19*, 1203–1208.]
8. Buckler J.N., Meek T., Banwell M.G., Carr P.D. *Nat.Prod*. **2017**, *80*, 2088–2094. doi 10.1021/acs.jnatprod.7b00303
9. Thongbai B., Surup F., Mohr K., Kuhnert E., Hyde K.D., Stadler M. *J. Nat. Prod*. **2013**, *76*, 2141–2144. doi 10.1021/np400609f
10. Поткин В.И., Петкевич С.К., Курман П.В., Левковская Г.Г., Ивашкевич Л.С., Ляхов А.С. *ХГС*. **2014**, *50*, 1624–1631. [Potkin V.I., Petkevich S.K., Kurman P.V., Levkovskaya G.G., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2014**, *50*, 1495–1502.] doi 10.1007/s10593-014-1614-0
11. Ma X., Yan Q., Banwell M.G., Ward J.S. *Org. Lett*. **2018**, *20*, 142–145. doi 10.1021/acs.orglett.7b03495

Synthesis and Properties of Arylurethane and Arylthiourethane Derivatives of Sulfur- and Nitrogen-Containing Aminoalkanols

K. O. Iskenderova*

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, prosp. H. Javida, 113, Azerbaijan, 1143 Baku
**e-mail: iradam@rambler.ru*

Received April 16, 2021; revised April 25, 2021; accepted April 27, 2021

As a result of systematic studies, derivatives of arylurenates and arylthiourethanes were synthesized for the first time with the interaction of morpholine- and piperidine-containing alkylthiopropanols, as well as aryloxy-substituted pentylthiopropanols. Using modern methods of physicochemical analysis, their structures, composition and properties have been determined. The synthesized substances can be used as anticorrosive and antimicrobial additives for the «M-11» oil.

Keywords: synthesis, sulfur- and nitrogen-containing aminoalkanols, morpholine, piperidine, arylurethanes and arylthiourethanes